

球状シリカマイクロ粒子とスメクタイト微結晶の複合技術開発

信州大学工学部物質工学科

岡田 友彦

Crystal growth of a layered smectite (a layered silicate) on monodispersed spherical silica particles has been investigated. Hydrothermal reactions between spherical silica and precursors of smectites (Mg, Li or Al salt) in the presence of urea resulted in formation of core-shell (silica-smectite) particles. Because of the heterogeneous nucleation, the fine crystallites were firmly glued on the silica substrate without flaking off the silicate layers from the silica in aqueous media. Cation-exchange reactions of the smectites on the hybrids with a long chain alkylammonium ion have been conducted to modify the surfaces for possible applications as supports of an active ingredient for controlled release.

1. 緒言

スメクタイト族粘土鉱物はイオン交換性、膨潤性、熱的・化学的安定性などの特徴を有しており、陽イオンの吸着剤としてだけでなく、増粘剤、色素担体として利用されている(図1)¹⁾。また、スメクタイトの層間陽イオンを有機陽イオン(例：陽イオン性の界面活性剤など)で交換すると、有機修飾粘土(例：疎水性のスメクタイト)が得られる^{2,3)}。この有機修飾粘土へは非イオン性の有機分子が取り込まれることが古くから知られており、最近では薬剤徐放の担体のほかにも、ある特定の有機分子が選択的に吸着できる分子認識材⁴⁻⁹⁾や高機能な光/電子機能材料^{4,5,10,11)}への応用についても内外で広く検討されている。スメクタイトのイオン交換性を利用すると、ホスト-ゲストの多様な組み合わせから、多様な機能が発現する興味深い物質系となる。

スメクタイトは天然で豊富に存在する粘土鉱物であるが、鉄分を含んでいるため精製しても白色度がやや劣る。一方、化粧品の素材として有用な合成スメクタイトの粒子はナノメートルオーダーと極めて小さく、水に浸すと剥離しやすく皮膚に残存しやすい等ハンドリング性に乏しい。このようにスメクタイトは、天然、合成物ともに粒子形状が不規則であり、合成では形状制御が難しい。単結晶合成では最大で0.1mm程度が限界のサイズであり¹²⁾、しかも比較的高温、高压でないと得られない。工業的に量産するには、低温で常圧の合成が望ましく、合成手法が様々提案¹³⁾されているが、一般に板状微結晶の集合体として得られる。本研究では、スメクタイト(層状ケイ酸塩の一種)の微結晶を球状シリカマイクロ粒子表面に固定する方法について検

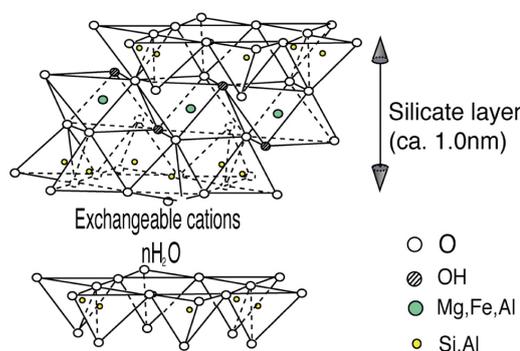


図1 スメクタイト族粘土鉱物の構造

討する。この方法の特徴は、シリカマイクロ粒子をスメクタイト生成の犠牲鋳型(sacrificial template)として利用する点にある。すなわち、球状シリカマイクロ粒子をスメクタイトの原料の一部に用い、不均一核生成により球状シリカ表面にスメクタイトの微結晶を直接成長させる方法(図2)¹⁴⁾であり、一旦剥離したナノシートをlayer-by-layerで貼り付ける手法とは本質的に異なり、スメクタイトはシリカ粒子表面と強固に接着するので、得られるスメクタイト-球状シリカ複合粒子を水に浸しても、スメクタイト成分が剥落することなくハンドリング性に優れたマイクロ粒子が得られると期待できる。複合粒子の応用性を高めるため、本研究では以下の2点を中心に検討した。

- I) スメクタイトの原料(球状シリカ、金属塩、尿素)を添加して温めるだけで、シリカ-スメクタイト複合粒子が得られるか。また種々のサイズの球状シリカを用いても実現可能か。
- II) 得られる複合粒子には種々のイオン(陽イオン性界面活性剤、色素等)との交換特性があり、粒子表面のスメクタイトが剥落しないか。また、陽イオン性界面活性剤で交換した試料には薬効成分の担持能力があるか。

2. 実験方法

本研究で取り扱うスメクタイトは、ヘクトライト(理想



Hybridization of smectite crystallites with micro-spherical silica particles

Tomohiko Okada

Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University

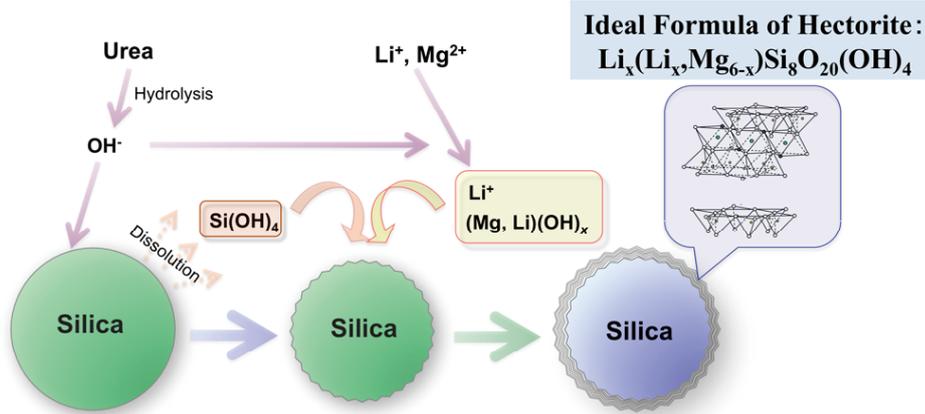


図2 シリカ粒子を犠牲鋳型としたスメクタイト(ヘクトライト)微結晶の育成¹⁴⁾

組成： $Li_x(Li_x, Mg_{6-x})Si_8O_{20}(OH)_4$ およびサポナイト（理想組成： $Na_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ ）である。ヘクトライトの場合、 Mg^{2+} が低電子価の Li^+ に同形置換されることでシリケート層が負電荷を帯び、この電荷を補償するために層間に陽イオンを取り込む。サポナイトでは、 Si^{4+} の一部が Al^{3+} に同形置換され負電荷を生ずる。一般にサポナイトの結晶を育成するにはヘクトライトと比べ高温であることを必要とする。

2. 1. ヘクトライト微結晶の固定

基本的な方法は次の通りである。LiF, $MgCl_2$ および尿素の混合水溶液 (80mL) に、所定の粒子径の単分散球状シリカ水懸濁液 (20mL) を加えて攪拌した後、混合物をテフロン内筒型密閉容器に移し、一定の速度で回転させながら $100^\circ C$ 48時間保持した。容器を急冷した後、遠心分離により沈殿物を回収し、乾燥して試料とした。添加するLiおよびMg量を、既報¹⁵⁾のヘクトライト合成条件 (Li : Mg : Si = 1.4 : 5.3 : 8.0) と比較して15%に減じて仕込むことで、球状シリカを核、ヘクトライトを殻としたコアシェル粒子を得ようとした。また、尿素の加水分解反応を利用して、反応中に水酸化物イオンを生成させることで、ヘクトライトの生成を試みた。

a) 層表面電荷密度の制御¹⁶⁻¹⁸⁾

被覆されたヘクトライトの層表面電荷密度は、膨潤やイ

オン交換容量などの基礎物性に影響を及ぼすので、電荷密度の制御は有意義である。ここでは、出発物質のMg/Liを表1の通りに変化させ、電荷密度の制御を試みた。原料の単分散球状シリカ粒子には、平均径 $1.0\mu m$ のものを用いた。

b) 単分散球状シリカの粒子径の影響¹⁹⁾

種々のサイズ (平均径： $0.2, 0.6, 1.0\mu m$) のシリカ粒子を原料として、仕込み比 $LiF : MgCl_2 : SiO_2 : Urea = 0.21 : 0.80 : 8.0 : 8.0$ として2.1.と同様の条件で合成した。

これらの試料に対して、メチレンブルー (MB^+Cl^-) の水溶液からの吸着等温線 ($25^\circ C$) を測定した。 MB^+Cl^- の吸着等温線から導かれた飽和吸着量に対し過剰量のジメチルジステアリルアンモニウムブロミド ($2C_{18}N^+Br^-$) を加え、1日室温にて攪拌のち水/エタノール混合溶液にて繰り返し洗浄することで、 $2C_{18}N^+$ で交換された単一型の層間化合物を得ようとした。

2. 2. サポナイト微結晶の固定^{20, 21)}

球状シリカ (日本触媒 KE-S100, 平均径 $1.0\mu m$) の水懸濁液に $Al[OCH(CH_3)_2]_3$, $(CH_3COO)_2Mg$ および尿素を表2の仕込み比で混合した。得られた懸濁液をテフロン内筒型密閉容器に入れ、 $175^\circ C$ で72時間静置あるいは回転した。冷却の後、遠心分離、洗浄、乾燥して試料とした。また、 $2C_{18}N^+Br^-$ 溶液を試料と反応させ、イオン交換特性を

表1 出発物質の化学組成

Sample	LiF	$MgCl_2$	Si_2O	Urea
S1	0.21	0.80	8.0	8.0
S2	0.42	0.69	8.0	8.0
S3	0.63	0.69	8.0	8.0
S4	0.84	0.69	8.0	8.0

表2 サポナイト結晶育成における水熱反応方法, 原料のモル比および試料名

サポナイト	容器	Al	Mg	Si	Urea	H_2O	試料名
15%	静置	0.09	0.45	3.4	0.3	2.5	静置
	回転	0.09	0.45	3.4	0.3	2.5	回転
	回転	0.09	0.45	3.4	0.045	2.5	尿素減
	回転	0.09	0.45	3.4	0.3	0.6	水 0.6
	回転	0.09	0.45	3.4	0.3	0.3	水 0.3
5%	回転	0.03	0.15	3.4	0.3	2.5	5%

評価した。

$2C_{18}H_{37}N^+$ とイオン交換した疎水性の試料に対して、ヒノキチオールを吸着させた。続いてその試料を*n*-ヘキサンに混合し、25℃で1日静置してヒノキチオールの脱着試験を実施した。この際、市販のスメクタイト（クニピア F、およびスメクトン SA：いずれも日本粘土学会参考試料）を $2C_{18}H_{37}N^+$ で疎水化した試料へも同様にヒノキチオールを吸着させ、その脱着特性を比較した。

3. 結果および考察

3.1. ヘクトライト微結晶の固定

a) 層表面電荷密度の制御

S1 - S4 の XRD パターンには、いずれもヘクトライトに帰属できる回折ピークが見られた。SEM 像では、いずれも比較的径の揃った球状粒子が観察でき、すべての粒子表面に微細な凹凸が見られた（図3）。これらの結果から、球状シリカ表面はヘクトライトで被覆されたことがわかった。表面の凹凸は、S1 および S2 と比較して、S3 および S4 では大きかった。図4に試料および原料シリカの TEM 断面像を示す。原料の球状シリカは極めて平滑な球面であるのに対し、試料 S1 - S4 ではいずれもシリカ粒子表面が削られている様子がみられた。また、いずれの場合でもヘクトライトのシリケート層（1 nm 程度の厚みをもつ層状構造）の集合体が見られた。LiF 添加量の少ない S1 および S2 では、

密なシリカ表面から 20 nm 程度の厚みで低密度な層を形成し、その表面からシリケート層が成長する様子がみられた。他方、LiF 添加量の多い場合（S3, S4）では、ヘクトライト結晶子のサイズが比較的大きく、シリカ粒子の外側の方向にシリケート層が交わるように成長する様子が見られた。

得られた試料に対する MB^+Cl^- の吸着等温線は、いずれも吸着剤-吸着質相互作用が極めて強い H 型であった。Langmuir 式に回帰して得られた吸着平衡定数 (*K*) および飽和吸着量 (q_m) を表3に示す。合成時に添加する LiF を増やすことで q_m が増大する結果となった。試料と $2C_{18}H_{37}N^+ Br^-$ との反応により、ヘクトライトの基本面間隔 (1.4 nm) が表4に示す値に増大した。これらの値から、 $2C_{18}H_{37}N^+$ は S1 の層間では二分子層、S2 および S3 では擬三分子層、S4 ではパラフィンタイプで配向していると考えられる。また、 $2C_{18}H_{37}N^+$ の吸着量を TG 曲線の 200 - 600℃ における重量減少から見積もった結果、表4の通りとなった。 $2C_{18}H_{37}N^+$ 吸着量と層間での配向との関係¹⁵⁾を考慮すると、 $2C_{18}H_{37}N^+$ 吸着量は、球状シリカの 15% がヘクトライトに変化したことと対応している。いずれの反応でも、表面で育成されたヘクトライトの微結晶が剥落する様子が見られなかった。

以上より、用いた有機陽イオンは試料のヘクトライト相へ選択的に吸着されることがわかった。また、出発物質として添加する LiF の量を増やすと、シリカ粒子表面上のヘクトライトの層表面電荷密度（イオン交換容量）が変化する

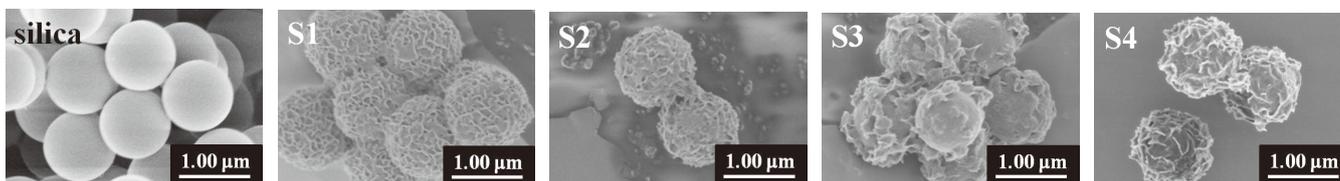


図3 ヘクトライト被覆シリカ粒子(S1-S4)および原料シリカの SEM

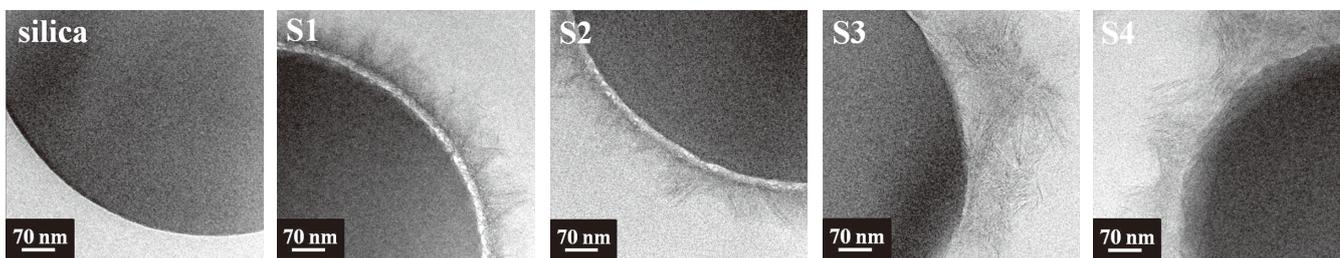


図4 ヘクトライト被覆シリカ粒子(S1-S4)および原料シリカの断面 TEM 像

表3 試料 S1 - S4 への MB 吸着に対する Langmuir 定数

Sample	<i>K</i> [10 ³ L/g]	q_m [mmol/g]
S1	5.7	0.12
S2	4.3	0.17
S3	4.7	0.19
S4	2.0	0.23

表4 試料 S1 - S4 に対する $2C_{18}H_{37}N^+$ 吸着量および吸着後の基本面間隔

Sample	<i>d</i> (001) [nm]	Amount of $2C_{18}H_{37}N^+$ [mmol/g]
S1	1.8	0.11
S2	2.3	0.16
S3	2.2	0.19
S4	2.5	0.21

ことが明らかとなった。

b) 単分散球状シリカの粒子径の影響

平均径を $1.0\ \mu\text{m}$ から 0.2 および $0.6\ \mu\text{m}$ とした場合の試料の電子顕微鏡像を図 5a および 5b にそれぞれ示す。いずれもシリカ表面からヘクトライトの結晶が成長している様子が観察された。結晶子サイズは原料シリカの粒子サイズに依らずほぼ一定であることから、シリカ表面上におけるヘクトライトの結晶成長には、粒子径よりむしろ原料の濃度が重要であることが示唆された。いずれも $2\text{C}_{18}\text{N}^+\text{Br}^-$ とのイオン交換反応が進行し、ヘクトライトの基本面間隔 ($1.4\ \text{nm}$) はいずれも $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ が層間で二分子層を形成する $1.8\ \text{nm}$ であったことから、シリカ球面で成長するヘクトライトの層表面電荷密度も、粒子径に関係なく出発原料の濃度が関係することがわかった。

3. 2. サポナイト微結晶の固定

サポナイトは構造中に Li^+ を含まず、シリケート骨格中の Si^{4+} の一部が Al^{3+} で同形置換することで負電荷を生ずる鉱物であることで知られる。試料“静置”および“回転”の XRD パターンにはいずれも (060) 回折線がみられ、その d 値は $0.152\ \text{nm}$ であることから、試料は三八面体型のスメクタイトを含むことが分かる。固体 ^{27}Al -MAS NMR スペクトルには、 $60\ \text{ppm}$ 付近に四配位の Al に帰属できるシグナルが現れた。試料の ζ 電位は、分散媒の pH に依存せず $-40 \sim -50\ \text{mV}$ であったことから、試料表面は永久電荷を帯びていると解釈できる。SEM 観察では、球状シリカ粒子の表面から板状の結晶が成長する様子がみられた。静置で反応させた場合、比較的大きな凹凸をもつ粒子は全体の 3 割程度であった (図 6 左)。他方、回転させながら反応

させると、ほとんどの粒子表面に凹凸が見られた (図 6 中) ことから、シリカ粒子とアルカリがよく接触してシリカが溶解または溶融しながらサポナイトが生成したと考察した。試料への $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ の吸着量を TG-DTA 曲線から求めた結果、“静置”では $0.16\ \text{mmol/g}$ 、“回転”では $0.15\ \text{mmol/g}$ であった。反応後の基本面間隔はいずれも $2.2\ \text{nm}$ であり、サポナイト層間の $2\text{C}_{18}\text{N}^+$ は擬三分子層で配向していると考えられる。この配向をするスメクタイトの陽イオン交換容量が $0.7 - 0.8\ \text{meq/g clay}^{15)}$ であることを考慮すると、いずれの試料にもサポナイトが 2 割含まれていると推定できる。これらのことから、Al と Mg の添加量をサポナイトの生成する条件 (Al : Mg : Si = $0.6 : 3.0 : 3.4$)²²⁾ と比べ 15% に減らして水熱反応すると、サポナイトが球状シリカの表面で成長することが分かった。

XRD および固体 ^{27}Al NMR 分析より、“水 0.6”、“尿素減”および“5%”いずれの条件でもサポナイト様層状ケイ酸塩の結晶が生成した。SEM 観察から、“回転”条件と比べて添加する尿素あるいは Al, Mg 源の量を少なくすると、シリカ表面に凹凸をもつ粒子数が減る傾向にあった。一方、“回転”条件と比べ水の添加量を少なくすると、結晶子が小さく均一になった。水の量を更に減らすと (“水 0.3”)、もとのシリカ粒子の形状を損ねることなく、シリカ粒子上でサポナイトの微結晶が成長した (図 6 右)。これらのことから、添加する水の量のみを減らすとサポナイトの過飽和度が大きくなり、その結果結晶子サイズの小さいサポナイトが成長すると考えられる。

図 7 に“水 0.3”の断面 TEM 像を示す。この像からサポナイトの微結晶は、シリカ球面から放射状に成長する様子がわかる。また、シリケート層の重なりは数枚程度と薄

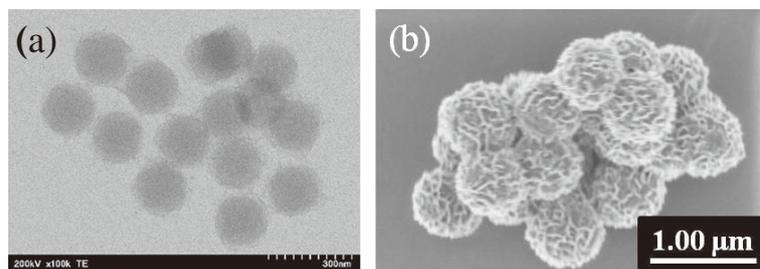


図 5 ヘクトライト被覆シリカ粒子の (a) TEM 像 ($0.2\ \mu\text{m}$) および (b) SEM 像 ($0.6\ \mu\text{m}$)

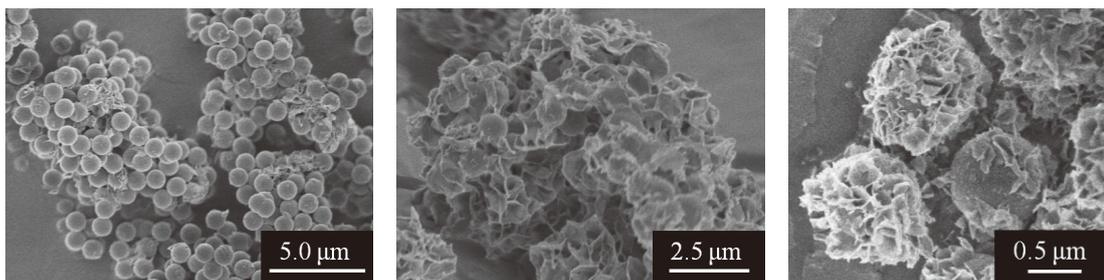


図 6 サポナイト被覆シリカ粒子：(左) “静置” (中) “回転” (右) “水 0.3” の SEM 像

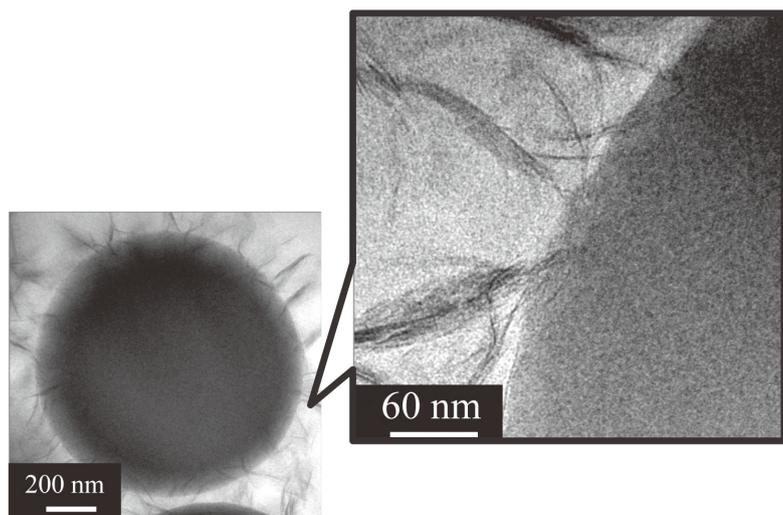


図7 サポナイトで被覆した球状シリカ粒子(試料“水0.3”)の断面 TEM 像

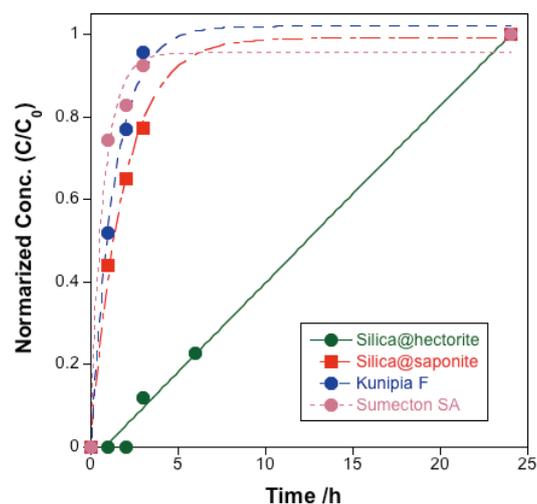


図8 疎水性スメクタイトに吸着されたヒノキチオールの *n*-ヘキサンへの脱着 (25°C) の経時変化

く、この積層に対してシートのサイズは0.1 – 0.2 μ mであり、ヘクトライト微結晶 (S1 乃至は S2) と比較すると、ち密でなく柔軟な構造であることがわかる。

試料“水0.3”と $2C_{18}2C_1N^+$ 塩との反応を実施した結果、 $2C_{18}2C_1N^+$ の吸着量は 0.11 mmol/g であった。同様の反応を市販のスメクタイト (クニピア F, およびスメクトン SA) およびヘクトライト被覆シリカ粒子 (S1) に対しても行い、得られた疎水化物を *n*-ヘキサンに分散させた。長鎖アルキルアンモニウムで交換したスメクタイトは、*n*-ヘキサンなどの無極性溶媒で容易に膨潤することが知られている。市販のスメクタイトの場合では *n*-ヘキサンに膨潤し、体積の増加がみられた。一方、サポナイトおよびヘクトライトで被覆したシリカ粒子 (それぞれ試料“水0.3”および S1) は膨潤しなかった。図8にヒノキチオールを吸着した試料に対する *n*-ヘキサンの脱着 (25°C) の経時変化を示す。脱着平衡濃度 (C_0) を規格化し、これを指数関数 $C/C_0 = a(1 - e^{-bt})$; (ただし、 t は経過時間 [h], a および b は定数) に回帰した。その結果、表5の通り脱着速度を表す b 値は、市販のスメクタイトで大きいものに対し、サポナイトで被覆した粒子ではやや減少し、特にヘクトライトで被覆した場合には著しく小さく、ヒノキチオールの脱着がきわめて遅いことがわかった。市販のスメクタイトでは、*n*-ヘキサンに膨潤し層間が著しく拡大したことを反映して、ヒノキチオールの脱着が速く、一方の被覆粒子では、*n*-ヘキサンで層間膨潤していると考えられるが、とくにヘクトライトの場合、シリカ球面上でち密に結晶化しているため、市販スメクタイトのような無限膨潤は起こらず、これを反映してヒノキチオールの脱着が遅いと解釈できる。

以上のように、シリカ球面上のスメクタイトの微結晶は、陽イオンおよび有機分子のインターカレーション能を示すが、従来のスメクタイトにみられるような無限膨潤はしな

表5 ヒノキチオールの *n*-ヘキサンへの脱着結果

試料*	a	b	R^2
ヘクトライト被覆シリカ	38	0.0011	0.994
サポナイト被覆シリカ	0.98	0.53	0.998
スメクトン SA	0.95	1.3	0.989
クニピア F	1.0	0.74	0.995

※いずれも $2C_{18}2C_1N^+$ を吸着させ、疎水化した試料である。

いという特徴が現れた。長鎖アルキルアンモニウムで疎水化してもパラフィン系の有機溶媒で膨潤ないしは剥離しづらいため、化粧品素材としてシリケートの剥落残存がない等のハンドリング性に優れ、かつ長時間有効成分を保持・徐放されると期待される。

4. 総括

- I) スメクタイトの原料 (球状シリカ, 金属塩, 尿素) を添加して温めるだけで、シリカ-スメクタイト複合粒子が得られる。また種々のサイズの球状シリカを用いても実現できる。さらに、原料に Li を使用しない系 (サポナイト) でも合成可能であることが見いだされた。
- II) 得られる複合粒子には種々のイオン (陽イオン性界面活性剤, 色素等) との交換特性があり、溶液中でのこの反応において、粒子表面のスメクタイトは剥落しないことがわかった。球状シリカと複合化したスメクタイトの微結晶は、シリカ粒子表面と強固に接着しており、水溶液中での反応においてもハンドリング性に優れたマイクロ粒子であると期待できる。また、陽イオン性界面活性剤で疎水化したシリカ球面上のスメクタイトは、有機分子 (例: ヒノキチオール) を吸着した。シリカ球面上において、スメクタイト微結晶をち密に成長させた疎水化粒子

では、有機分子の無極性溶媒への徐放が著しく遅延することがわかった。この方法により得られた疎水性スメクタイトは、有機溶媒中でもシリケートはほとんど膨潤・剥落しないため、ハンドリング性に優れた徐放剤として期待される素材である。

謝 辞

本研究は、コスメトロジー研究振興財団の援助を受け遂行されました。ここに記して謝意を表します。

(文献)

- 1) 日本粘土学会編：粘土ハンドブック（第3版）技報堂，2009.
- 2) Lagaly G. : Characterization of clays by organic compounds, *Clay Miner.*, **16**, 1-21, 1981.
- 3) 岡田友彦. : 層状化合物への吸着量, 日本油化学会編：油脂・脂質・界面活性剤データブック, 丸善出版, 2012, 376-378 頁.
- 4) Okada T, Ide Y, Ogawa M. : Organic-Inorganic Hybrids Based on Ultrathin Oxide Layers -Designed Nanostructures for Molecular Recognition, *Chem.-Asian J.*, **7**, 1980-1992, 2012.
- 5) Okada T, Seki Y, Ogawa M. : Designed Nanostructures of Clay for Controlled Adsorption of Organic Compounds, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 2135-2147, 2014.
- 6) 小川誠, 岡田友彦. : 吸着剤から検出へ, 小川誠監修, 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版, 2010, 193-206 頁.
- 7) 小川誠, 岡田友彦. : 無機層状化合物を用いた分子認識, 笹井亮, 高木克彦監修, 革新機能材料の開発と応用展開, シーエムシー出版, 2012, 122-138 頁.
- 8) Okada T, Ogawa M. : 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-smectites as a novel adsorbent of phenols from water through charge-transfer interactions, *Chem. Commun.*, 2003, 1378-1379.
- 9) Okada T, Matsutomo T, Ogawa M. : Nanospace engineering in methylviologen modified hectorite-like layered silicates with varied layer charge density for the adsorbents design, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 2010, 539-545.
- 10) Okada T, Watanabe Y, Ogawa M. : Photocontrol of the adsorption behavior of phenol for azobenzene-montmorillonite intercalation compound, *Chem. Commun.*, 2004, 320-321.
- 11) Okada T, Watanabe Y, Ogawa M. : Photoregulation of adsorption behavior of phenol for azobenzene-clay intercalation compounds, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2005, 987-992.
- 12) Yamada H., Nakazawa H, Ito E, Cooling rate dependency of the formation of smectite crystals from a high-pressure and high-temperature hydrous melt, *Clays Clay Miner.*, **43**, 693-696, 1995.
- 13) Klopogge J T, Komarneni S, Amonette J E. : Synthesis of smectite clay minerals: a critical review, *Clays Clay Miner.*, **47**, 529-554, 1999.
- 14) Okada T, Yoshido S, Miura H, Yamakami T, Sakai T, Mishima S. : Swellable microsphere of a layered silicate produced by using monodispersed silica particles. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21864-21869, 2012.
- 15) Ogawa M, Matsutomo T., Okada T. : Preparation of hectorite-like swelling silicate with controlled layer charge density, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 1309-1313, 2008.
- 16) Suzuki A, Yoshido S, Okada T, Mishima S : Expandable microsphere of a layered silicate produced by using monodispersed silica particles, *Proc. 17th International Symposium on Intercalation Compounds (MCIC2013)*, 46-47, 2013;
- 17) 鈴木飛鳥, ほか3名, 犠牲鑄型法で単分散球状シリカ微粒子に被覆したヘクトライトの陽イオン交換特性, 第26回日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演要旨集, 2A18, 2013.
- 18) 鈴木飛鳥, ほか3名, 犠牲鑄型法で合成した層状ケイ酸塩-シリカコアシェル粒子への陽イオン性色素の吸着, 第32回固体表面光化学討論会講演要旨集, 115, 2013.
- 19) 鈴木飛鳥, ほか3名, 単分散球状シリカへの層状ケイ酸塩による被覆に及ぼすシリカ粒子径の影響, 第94日本化学会春季年会講演要旨集, 3E5-35, 2014.
- 20) 末吉 舞, ほか3名, 球状シリカ微粒子と Al 含有層状ケイ酸塩との複合化, 第94日本化学会春季年会講演要旨集, 2PA-095, 2014.
- 21) 末吉 舞, ほか3名, サポナイト様層状ケイ酸塩と球状シリカ粒子との複合化, 第58回粘土科学討論会講演要旨集, B5, 2014.
- 22) Klopogge J T, Breulelaar J, Jansen J B H, Geus J W: Development of ammonium-saponites from gels with variable ammonium concentration and water content at low temperature. *Clays Clay Miner.*, **41**, 103-110, 1993.